

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006744

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

(21)Application number : 11-170226 (71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

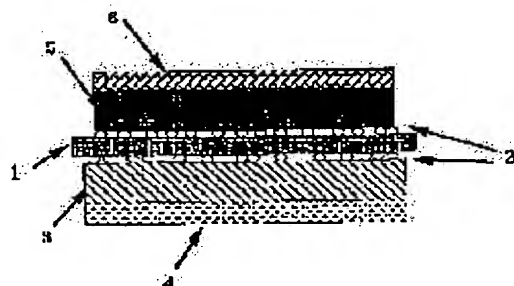
(22)Date of filing : 16.06.1999 (72)Inventor : HATAYA KOJI
UEDA HARUHIKO

(54) BATTERY USING ORGANIC ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery using an organic electrolyte having high charge and discharge characteristics by further enhancing ion conductivity, by bonding at least one of spaces between a positive electrode and a porous diaphragm and between a negative electrode and the porous diaphragm by high polymer powder.

SOLUTION: This battery is preferably provided with a binder mixed in at least one of active material layers for positive and negative electrodes and high polymer powder comprising the same kind of high polymer as that for the binder of the active material layer. It is composed of a positive material collector 6 using aluminum foil, a negative electrode collector 4 using copper foil, a positive electrode 5 of LiCoO_2 , a carbon negative electrode 3 using carbon and a porous battery diaphragm 1 made up of a high polymer material. The particle bonding layer 2 of the high polymer powder is disposed in its powder state between the carbon negative electrode 3 and the battery diaphragm 1 and between the positive electrode 5 of LiCoO_2 and the battery diaphragm 1 without going through a process to dissolve it in a solvent, and is put into a bonding action. The electrolyte containing a lithium ion is held by the carbon negative electrode 3, the positive electrode of LiCoO_2 , the battery diaphragm 1 and the particle bonding layer 2.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6744

(P2001-6744A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 1
2/16		2/16	L 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-170226

(22) 出願日 平成11年6月16日 (1999.6.16)

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 幡谷 耕二

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 上田 晴彦

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

Fターム (参考) 5H021 BB11 CC00 CC03 CC04 EE02

5H029 AJ02 AJ06 AK03 AL06 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 AM16

CJ05 DJ04 DJ08 DJ13 DJ16

EJ12

(54) 【発明の名称】 有機電解液を用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 有機電解液を用いた電池の充放電特性、特に長期充放電サイクル経過後の充放電特性の改善を目的とする。

【解決手段】 正負電極間に金属イオンを含む電解液を保持する多孔質隔膜を配し、正負電極および多孔質隔膜の接着を高分子樹脂粉体を用いて行う。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】正負電極間に金属イオンを含む電解液を保持する多孔質隔膜を配した有機電解液を用いた電池において、少なくとも正電極－多孔質隔膜間、負電極－多孔質隔膜間のいずれか一方が高分子粉体により接着されていることを特徴とする有機電解液を用いた電池。

【請求項 2】正負電極の活物質層の少なくとも一方には結着剤が配合されており、前記高分子粉体が、前記活物質層の結着剤と同一種類の高分子よりなることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電解液を用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属イオンとりわけリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を含む電極を正極または負極とする一次電池もしくは二次電池に関わる。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電話機、ビデオカメラ、ノート型パソコン等の小型化および携帯化、あるいは電気自動車の実用化に向けて、より高エネルギー密度の蓄電池が要望されているが、その中でも 3V 以上の出力が可能な有機電解液電池は期待されている。ここではその代表例としてリチウムイオン二次電池を例にとり説明する。

【0003】リチウムイオン二次電池の正極に用いる活物質としては、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造化合物や、一般的に LiMO_2 で表せられる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物等が利用できる。ここで M は Co, Ni, Al, Mn, Ti, Fe 等から選ばれる単独もしくは 2 種類以上の金属元素である。

【0004】さらにはリチウムの挿入可能な MnO_2 や V_2O_5 等の金属酸化物や TiS_2 や ZnS_2 等の金属硫化物、電気化学的酸化還元活性を有するポリアニリンやポリピロール等の π 共役系高分子、分子内に硫黄－硫黄結合の形成－開裂を利用するジスルフィド化合物等を用いることも可能である。

【0005】一方負極に用いる活物質としては、金属リチウムもしくは各種リチウム合金、あるいはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いることができる。炭素材料としては天然に産出される黒鉛もしくは有機原料を 2000℃ 以上の高温で焼成し、グラファイト構造が発達した平坦な電位特性を有する黒鉛系炭素材料、あるいは有機原料を 1000℃ 以下の比較的低温で焼成し、黒鉛系材料よりも大きな充放電容量が期待できるコークス系炭素材料等が用いられる。

【0006】上記の正負各電極の活物質には、電極の電子伝導性を向上させる目的で、粉末や繊維状の金属もしくは炭素などの導電物質を加える場合がある。金属としては、銅、銀、アルミ等が、炭素としては、黒鉛、カー

ボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等を用いることができる。

【0007】製造方法としては、結着剤（結合剤）の役目をする少量の高分子材料、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）を N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解したものに各種活物質、および適宜炭素や金属の微粉体からなる導電助剤を分散させてペースト状にした電極合剤を、電極芯材となる厚さ数十 μm の金属箔の両面又は片面に塗布した後、有機溶剤を除去して活物質層を形成する方法が広く行われている。

【0008】その他の結着剤の例としては、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー（EPDM）、フッ化ビニリデン－プロピレン共重合体やフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体等の各種フッ素ゴム等が挙げられる。その他では、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や SBR、NBR 等の高分子のラテックスやディスパーションに、ポリメタクリル酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロース（CMC）等の水溶性高分子を増粘剤として加えたものを結着剤として利用する方法もある。

【0009】一般に有機電解液を用いた電池においては、正負電極部において、金属イオンの授受に与る活物質は必須の構成要素であるが、上述のように、製造使用上の取り扱い性や導電性などの各種特性の改善改質を目的として、活物質に高分子材料や導電物質を配合して使用する場合が多い。上記したようにこれらを配合したものは一般に電極合剤と呼ばれており、一方、電池の構成部分としては集電体あるいは電極心材と区別する意味で電極合剤層、活物質層などと呼ばれている。このため本明細書では、活物質、あるいは、活物質にこれらの高分子材料や導電物質を配合して構成した電極構成部分を活物質層と記述し、電極構成部分として形成する以前の状態を必要により電極合剤、電極合剤ペーストなどと記述することとする。

【0010】また電極芯材は集電体とも呼ばれ、正極側にはアルミ箔が、一方負極側には銅箔が一般に用いられることが多い。

【0011】また塗布－乾燥直後の電極では、乾燥過程で溶剤が抜けることにより、活物質層内に空隙が生じ、充填率が低くなりすぎる場合がある。それにより活物質層中の粒子同士の接触が弱くなり、電子伝導性が不十分となる。そのため、ロールプレス等により、活物質層の充填率を高め、電極の電子伝導性を向上させることが行われる場合が多い。

【0012】通常は上記の様な方法で作製した正極と負極とを、両者が対向する形で、隔膜となる高分子製の多孔質フィルムを介して、形が崩れないように何層にもしっかりと巻き取り、それを金属製の電池缶に挿入し、最終的に電解液を入れた後、機械的な方法でカシメるか、もしくはレーザー溶接等の方法で完全に密閉することによ

り電池が製造される。

【0013】ここで隔膜としては、ポリプロピレンやポリエチレン製の微孔質膜が使用され、また電解液としては、通常リチウム塩を有機溶媒に溶解したものが用いられる。リチウム塩としては、おもに LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等が使用され、有機溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフ

ラン、各種グライム類等を単独もしくは2種類以上混合したものが用いられる。

【0014】リチウムイオン二次電池に代表される上記のような非水電解液系電池（有機電解液系電池）においては、高容量化および長寿命化が望まれているが、その一方で電池のよりいっそうの小型化や電池形状の自由度の向上、とりわけ電池の薄型化の観点から、前記ような電極を何層も巻き取る型の電池に代わり、単一層もしくは数層のみを重ね合わせたような電池の利用が検討されている。これらの電池では電池内での電極の位置決めもしくは電池組立工程の簡易化等の点から、電極と隔膜が接合していること、すなわち正極/隔膜/負極の電池要素が一体物として扱えることが望ましい。

【0015】またこれらの薄型電池では金属製の電池缶を使用せずに、金属箔の両面にポリマーを張り合わせた柔軟性のあるラミネートフィルム製の袋が電池ケースとして使用される。そのため電池組立後も電池ケースによる内部の押さえつけはそれほど期待できないことから、電池要素が一体化していることが望ましい。

【0016】このような、電池要素を一体化する技術、すなわち電極と隔膜とを張り合わせる技術としては、特開平10-172606や特開平10-177865がある。これらの公報に記載の技術は、イオン電導の担い手として高いイオン伝導性が期待できる液体電解質を用いるとともに、隔膜（セパレーター）として多孔質材料を使用すること、さらには、隔膜と電極の接着にも多孔性の接着性樹脂層（高分子物質層）を使用することにより、隔膜および接着性樹脂層の孔中に液体電解質を保持できるようにしたものである。

【0017】すなわち、これらの技術では、接着性樹脂による接着を行うことで、正極/隔膜/負極の電池要素の一体化が実現されるとともに、隔膜および接着性樹脂層中に形成されている孔中に保持されている、イオン伝導性の高い液体電解質溶液が直接正負電極間のイオン電導を行うために、高いイオン電導特性が実現されるものである。

【0018】なおこれらの技術において、高分子接着剤層は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などの高分子材料をN-メチルピロリドン等の溶剤に溶解した高分子溶液を隔膜に塗布し、電極と重ね合わせた後に溶剤を蒸

発させることにより形成することが例示されているが、高分子接着剤層中の孔は、隔膜上に塗布した高分子溶液から溶剤を蒸発させる際に形成されるものである。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電極と隔膜を接着一体化することにより構成の自由度が高められた有機電解液を用いた電池において、従来技術よりも一段とイオン伝導度が高められ、その結果より高い充放電特性を有する有機電解液を用いた電池を提供するものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記した特開平10-172606や特開平10-177865などの公知技術を基本技術として行った実験検討の中で見出されたものであるが、結果として、これら公知技術と全く異なる構成を採用することにより、イオン伝導度が一段と高められ、しかも長期充放電特性に極めて優れた特性を有する電池の構成を完成するに至ったものである。

【0021】即ち、発明者らは、正負電極と隔膜を接合する接着性樹脂層に使用する樹脂材料の検討を行ううち、樹脂材料の種類そのもの以外の要因として、樹脂材料と、その樹脂材料を隔膜あるいは電極上に塗布形成するために用いる溶媒・分散媒との組み合わせが電池特性に影響することを発見し、結果として、樹脂材料として適度の粒度を有する高分子粉体を使用し、これを溶解することなく接着剤層として用いることで電池の特性を改善できることを見出すに至ったものである。

【0022】請求項1に係る本発明は、正負電極間に金属イオンを含む電解液を保持する多孔質隔膜を配した有機電解液を用いた電池において、少なくとも正電極-多孔質隔膜間、負電極-多孔質隔膜間の一方が高分子粉体により接着されていることを特徴とする有機電解液を用いた電池である。

【0023】本発明において使用する接着剤層は、高分子粉体により構成され、しかも該高分子粉体は、溶液に溶解される工程を経ることなく、粉体の状態のままで正電極-多孔質隔膜間または負電極-多孔質隔膜間に配置され、もって、正電極-多孔質隔膜間または負電極-多孔質隔膜間を接着する。

【0024】本発明に使用に好適な高分子粉体としては、例えば、PDVFやポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン（プロピレンの共重合体）、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂や、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPゴム）、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体やフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体

(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)など樹脂自体に粘着性を有する高分子材料など、接着能を有する各種の高分子粉体が挙げられるが、粉体としての取り扱いの容易さから、室温で粘性を示さない熱可塑性樹脂粉体が特に好適である。

【0025】また本発明に使用する高分子粉体は、製造後の接着力を維持することが必要であることから、電解液に使用する溶剤に対して容易に溶解膨潤しないものである必要がある。電解液に使用する有機溶媒としては、例えばリチウムイオン電池の場合では、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、各種グライム類等を単独もしくは2種類以上混合したものが挙げられるが、これらに対する各種高分子材料の溶解性、膨潤性は一般に既知であり、あるいは実験により容易に溶解性、膨潤性を確認することが可能であり、使用する高分子粉体に応じて、これを溶解しない電解液を選択することができる。なお、ここでの説明は、溶解や膨潤がごくわずかでも生じる電解液は本発明に使用できないということを意味するものではなく、生じる溶解、膨潤が十分に小さく、高分子粉体の持つ接着力を大きく損なわない溶媒であれば、使用することができる。

【0026】また、本発明に係る電池の製造に際して高分子粉体を正電極-多孔質隔膜間および/または負電極-多孔質隔膜間に配置する手段としては、高分子粉体を溶解しない有機あるいは無機分散媒を用いて高分子粉体分散液を作製し、これを、バーコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレーコート法などを用いて電極上、あるいは多孔質隔膜上に塗布し、あるいは、電極あるいは多孔質隔膜を高分子粉体分散液中に浸漬する方法が採用しうる。

【0027】この場合、用いる有機無機分散媒は、高分子粉体を実質的に溶解しないものを選択することが必要であり、高分子粉体を溶剤に溶解した状態のものを用いて接着剤層を形成しても本発明の効果は得られない。各種有機無機溶媒に対する高分子材料の溶解性は一般に公知であるし、実験により溶解性を確認することも容易であるが、例えば、有機溶剤としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどを使用した場合には、PDVFやエチレン-アクリル酸共重合体は殆ど溶解性を示さず、本発明に好適に使用することができる。なおここでも、高分子粉体を実質的に溶解しない溶媒とは、本発明の効果を損なう程度の溶解を生じないという意味で用いている。例えば、上に述べた分散媒のコート方法では、高分子粉体が0.1~20重量部の分散媒を用いることが好適であるが、その際高分子樹脂の溶解分が用いた高分子粉体の1重量%以下であれば本発明の効果を損なうことはない。また、以下

に述べる実施例では、表面活性剤、分散促進剤、分散助剤などは用いることなく高分子粉体分散液を作製したが、工業生産に当たっては、これらの分散状態の安定化を促進する添加剤を用いることにより品質の安定が図られるのであり、必要とされる諸機能を著しく害さない範囲でこれらの分散状態安定化剤を併用することも、本発明の範囲に含まれる。なお、高分子粒子分散液として、ゴムラテックスや乳化重合法により製造されるエマルジョンのように、合成段階で微粒子を生成させたものを、分離せずにそのまま使用しても良い。

【0028】また、高分子粉体分散液を用いない別の方法として、高分子粉体を直接、スプレーコート法などを用いて乾式で電極上、あるいは多孔質隔膜上に形成することも可能である。

【0029】また本発明において、PDVFやエチレン-アクリル共重合体などの熱融着性の高分子粉体を使用する場合には、高分子粉体の融点が隔膜を構成する高分子材料の融点よりも低いことが必要である。従って例えば、隔膜がポリプロピレンで構成されている場合には、これよりも融点が高いPDVFを高分子粉体として使用することはできない。このような場合、融点が120℃以下のポリエチレンやポリエチレン系共重合体を用いることなどにより接着が可能である。ここでポリエチレン系共重合体としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニルなどを共重合させたものが使用できる。これらの共重合体の分子中にはエチレン成分が50重量%以上含まれるが、組成により融点が異なるので、熱処理温度を調節することが可能であり、また共重合を用いることにより接着性を向上させることも可能である。

【0030】本発明に使用する高分子粉体の粒径は平均粒径が1~100μm程度であることが好ましい。本発明では高分子粉体を接着剤として使用する結果、隔膜や活物質層に形成されているサブミクロンオーダーの孔が潰れない状態で維持されることが、電池特性の向上の一要因となっていると推測され、平均粒径が1μm以下の高分子粉体では、隔膜や活物質層中の孔中に埋没する可能性が高まるからであり、一方、平均粒径が100μmを越えると接着後の高分子樹脂接着層の厚みが大きくなり、電子のエネルギー密度の低下を招くからであり、とりわけ平均粒径が3~20μmの高分子粉体を用いることが特に好ましい。

【0031】本発明においては、正電極-多孔質隔膜間および負電極-多孔質隔膜間の双方が高分子粉体により接着された態様が最も好ましい態様であるが、この場合に、正極側と負極側で同一種類の高分子粉体を使用することも、異なる種類の高分子粉体を使用することも可能である。また、接着の工程に関しても、片方ずつ接合しても良いし、後の実施例で述べるように、両方一度に接合しても構わない。

【0032】更に、正電極—多孔質隔膜間または負電極—多孔質隔膜間のいずれか一方のみを高分子粉体により接着し、他方については、接着を行わないか、あるいは、高分子粉体を用いる方法以外で接着する場合も本発明の実施の態様に含まれる。いずれか一方のみに高分子粉体を用いるだけでも相応の効果は得ることはできるからであり、また一方のみを接着し、他方は接着しない場合でも電池組立の簡略化等の効果は生じるからである。

【0033】更に、本発明において、正負少なくとも一方の電極の活物質が高分子結着剤と配合された活物質層として形成されている場合には、高分子粉体材料として、該高分子結着剤と同一種類の高分子を使用することにより、非常に強固な結合強度を得ることが可能である。例えば、活物質層の結着剤にPVDFを使用した場合は、高分子粉体としてPVDF粉体を使用することにより極めて強固な強度を得ることができる。

【0034】なおここで同一種類の高分子とは、用いるモノマーの主成分が同一という意味であり、合成法や分子量、あるいはその形態が粉であるかバルクかに拘わらず、あるいは、微量の添加剤等が含まれていても同一種類の高分子として使用することが可能であり、結合強度向上の効果を得ることが可能である。

【0035】本発明の典型的な実施の形態を図1に示す。図中、6は正極集電体であり、典型的にはアルミ箔が使用され、4は負極集電体であり、典型的には銅箔が使用され、5は正極活物質層であり、活物質としては例えばLiCoO₂が使用されており、3は負極活物質層であり、活物質としては例えば炭素が使用されており、1は通常高分子材料で構成される多孔性隔膜である。また、2は本発明の特徴である高分子粉体であり、溶剤に溶解される工程を経ることなく粉体の状態のまま負極活物質層3—隔膜1、および、正極活物質層5—隔膜1間に配置され、これらを接着する作用を行う。図示されていないリチウムイオンを含む電解液は、正負活物質層(3、5)、隔膜1、あるいは、高分子粉体間に保持されている。

【0036】以下の実施例では、有機電解液を用いたシート状の電極を用いたリチウムイオン二次電池を例にとり説明するが、本発明は、他の種類の金属イオンを用いた有機電解液を用いた電池にも同様に適用することが可能であり、また本発明は、一次電池、二次電池の双方に適用可能であり、双方とも本発明の範囲に含まれるものである。

【0037】更に、本発明は、電極と隔膜を接着一体化するものであるから、最終的な電池形態の自由度を高めることができるものであり、例えば電池ケースとして柔軟性のあるラミネートフィルムを使用する場合のメリットが大きいが、金属製の電池ケースを用いる場合でも本発明の電池特性の向上効果は同様に発揮されるのであり、これら全ての電池形態が、本発明の範囲に含まれる

ものである。

【0038】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。また適宜本発明の効果をより明確にするための比較例も合わせて示す。

【0039】<LiCoO₂正極の作製>活物質としてLiCoO₂(日興リカ社製 NC-5N)を90gと、導電剤として黒鉛粉末(ロンザ社製、SFG-7)を7gと、結着剤としてPVDF(呉羽化学工業社製 KF#1100)を3gとを1-メチル-2-ピロリドン42gを混練することにより電極合剤ペーストを作製した。

【0040】厚さ30μmのアルミ箔を集電体として使用し、集電体の片面に、上記ペーストを塗布した後、100℃で加熱することにより1-メチル-2-ピロリドンを散逸させ、更に、ロールプレス機を用いて圧縮成型することにより20mg/cm²のLiCoO₂活物質層(電極合剤層)を形成した。本方法で作製した集電体/LiCoO₂活物質層の積層体を、以下の実施例においては単に正極と呼ぶ。また実際の電池作製に際しては、部分的に活物質層を剥がしてタブを取った40×40mmの大きさの電極を用いた。

【0041】<炭素負極の作製>活物質として黒鉛系炭素活物質(ペトカ社製、商品名BL924)94gと、結着剤としてPVDF(呉羽化学工業社製 KF#1100)6gとを1-メチル-2-ピロリドン70gを混練することにより負極用電極合剤ペーストを作製した。厚さ20μmの銅箔を負極の集電体として使用し、この集電体の片面に、上記負極用電極合剤ペーストを塗布し、100℃で加熱することにより1-メチル-2-ピロリドンを散逸させ、更に、ロールプレス機で圧縮成型することにより重量が約10mg/cm²の負極活物質層を形成した。本方法で作製した負極集電体/負極活物質層の積層体を、以下の実施例においては単に負極と呼ぶ。また最終的に部分的に活物質層を剥がしてタブを取った41×41mmの大きさの電極を電池作製に用いた。

【0042】<充放電サイクル試験方法>試験は25℃の恒温槽内において、充電上限電圧を4.1Vに設定し、最大電流20mAで3時間充電した。一方、放電は16mAの一定電流で電池電圧が2.5Vに達するまでとしたが、放電電流に関しては適宜変更した。なお充電と放電との間には15分間の休止時間をおいた。

【0043】<実施例1>ガラス瓶中で平均粒径6μmのPVDF(ダイキン工業製 VP850)の粉末2.5gとエタノール47.5gを混合し、超音波洗浄機内で超音波照射することにより、PVDF粉末を分散させた。PVDF粉末はエタノールに溶解しないため、時間と共にPVDF粉末が沈降してくるが、凝集等はすることとは無く、軽く振とうすれば元の分散状態に戻るのを、

使用直前に振とうした。

【0044】親水性PTFE製微孔質膜（日本ミリポア社製、JGWPメンブランフィルター）を45×45mmに切り抜いたものを隔膜として使用し、この隔膜を、ガラスシャーレに写し取ったPVDF粉末分散液に浸して両面を濡らしてPVDF粉末を付着させた後、正極と負極の間に挟み込んでガラス板で両側から固定した。この状態で60℃で加熱してエタノールを散逸させた後、窒素気流中200℃×10分間加熱して、PVDF粉末を溶解させることにより、ポリ四フッ化エチレン製微孔質膜と正極及び負極を接着させ、正極／隔膜／負極が完全に一体化したセルを作製した。

【0045】なおこの一体化したセルの電極タブの部分を引っ張ってセルを破壊させたところ、正極／負極の両側とも、集電体箔と活物質層の部分が先に剥離してしまい、隔膜と活物質層の間で剥離が起こることは無かった。この一体化セルを、減圧下で電解液に浸すことにより、セル内に電解液を浸透させた。電解液には1MのLiPF₆を含む体積比1：1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート混合溶液を用いた。

【0046】最終的に図2のようなアルミラミネートシート外装材に減圧封入することにより、フィルム状リチウムイオン電池を作製した。本電池を電池Aとし、充放電サイクル試験を行った。それらの結果を以下の実施例および比較例と合わせて表1にまとめる。

【0047】＜実施例2＞実施例1で作製したPVDF粉末分散液にスピンコート法によって正極および負極の表面に塗布し、乾燥させることによりPVDF粉末を付着させた。乾燥後にPVDF粉末の付着量を測定したところ正極、負極共に0.1～0.2mg/cm²程度であった。この様にして表面にPVDF粉末を付着させた正極および負極の間に実施例1で用いた親水性PTFE製微孔質膜を挟み込んでガラス板で両側から固定し、窒素気流中200℃×10分間加熱して、PVDF粉末を溶解させることにより正極／隔膜／負極が一体化したセルを作製した。

【0048】なおこの一体化したセルの電極タブの部分を引っ張ってセルを破壊させたところ、正極／負極の両側とも、集電体箔と活物質層の部分が先に剥離してしまい、隔膜と活物質層の間で剥離が起こることは無かった。

【0049】このセルについても、実施例1と同様に電解液を導入しアルミラミネートシート外装材に減圧封入することによりフィルム状リチウムイオン電池を作製した。本電池を電池Bとする。

【0050】＜実施例3＞ガラス瓶中で平均粒径10μmのエチレンーアクリル酸共重合体（住友精化社製EA-209）の粉末2.0gとエタノール48gを混合し、超音波洗浄機内で超音波照射することにより、エチレンーアクリル酸共重合体粉末を分散させた。ポリプロ

ピレン製微孔質膜（ヘキスト社製、セルガード#2400）を45×45mmに切り抜いたものを隔膜として使用し、ガラスシャーレに写し取ったエチレンーアクリル酸共重合体粉末分散液に浸して両面を濡らしてエチレンーアクリル酸共重合体粉末を付着させた後、正極と負極の間に挟み込んでガラス板で両側から固定した。

【0051】この状態で60℃で加熱してエタノールを散逸させた後、窒素気流中105℃×30分間加熱してエチレンーアクリル酸共重合体粉末を溶解させることにより、正極／隔膜／負極が完全に一体化したセルを作製した。なおこのセルに関しても、集電体箔と活物質層の部分の先に剥離した。なおこの一体化したセルの電極タブの部分を引っ張ってセルを破壊させたところ、正極／負極の両側とも、集電体箔と活物質層の部分が先に剥離してしまい、隔膜と活物質層の間で剥離が起こることは無かった。

【0052】このセルについても、実施例1と同様に電解液を導入しアルミラミネートシート外装材に減圧封入することによりフィルム状リチウムイオン電池を作製した。本電池を電池Cとする。

【0053】＜比較例1＞ガラス瓶中で実施例1で用いたポリフッ化ビニリデン粉末2.5gをN-メチルピロリドン（NMP）47.5gに溶解することにより、PVDF溶液を作製した。実施例1と同様、親水性PTFE製微孔質膜（日本ミリポア社製、JGWPメンブランフィルター）を45×45mmに切り抜いたものを隔膜として使用し、この隔膜を、上記PVDF溶液に浸漬し、取り出したのち3分程度放置して余分なPVDF溶液を取り除いた。続いてこのPVDF溶液が付いた隔膜を正極および負極の間に挟み込んでガラス板で両側から固定し、60℃×120分間真空乾燥してNMPを留去することにより正極／隔膜／負極が一体化したセルを作製した。なおこのセルに関しても、集電体箔と活物質層の部分の先に剥離した。

【0054】このセルについても、実施例1と同様に電解液を導入しアルミラミネートシート外装材に減圧封入することによりフィルム状リチウムイオン電池を作製した。本電池を電池Dとする。

【0055】＜比較例2＞実施例3と同様、ポリプロピレン製微孔質膜を隔膜として使用し、比較例1のPVDF溶液を用いた接合方法により、正極／隔膜／負極が一体化したセルを作製した。なおこのセルに関しても、集電体箔と活物質層の部分の先に剥離した。このセルについても、実施例1と同様に電解液を導入しアルミラミネートシート外装材に減圧封入することによりフィルム状リチウムイオン電池を作製した。本電池を電池Eとする。

【0056】＜試験結果＞表1から明らかなように、本発明の実施例である電池A～Cは、PVDFを溶解したものを接着剤として用いた電池D、Eよりもサイクル試験初期段階における放電容量が大きいことが分かる。更

に、試験サイクル数を増加させた場合、例えば200サイクル後でも、本発明の実施例である電池A～Cは90%程度の容量維持率を保っているのに対し、PVDFを溶解したものを接着剤として用いた電池D、Eは75%程度まで低下している。このように、本発明が試験サイクル経過後の容量維持率を高めることとなるメカニズムについては、現段階で明らかとされていないが、試験サイクル経過後の容量維持率は金属イオン二次電池においては極めて重要な特性であり、本発明は金属イオン二次電池に適用した場合に特に有用であるということが出来る。またこの実験では、101～102サイクル時と201～202サイクル時の放電電流を大きくして試験を行ったが、表1から明らかなように、本発明に係る電池A～Cは、放電電流を大きくした場合の放電容量も、PVDFを溶解したものを接着剤として用いた電池D、Eと比較して大きく優れていることが分かる。大電流放電条件における放電容量が大きいことも、電池特性には極めて重要な特性とされており、この点においても本発明は工業上極めて有意義な発明であるということができ

る。

【0057】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、電極と隔膜が一体化されて構成の自由度が高められた有機電解液を用いた電池において、初期放電容量、充放電サイクル経過後の容量維持率、大電流放電時の電流容量などの電池特性を更に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

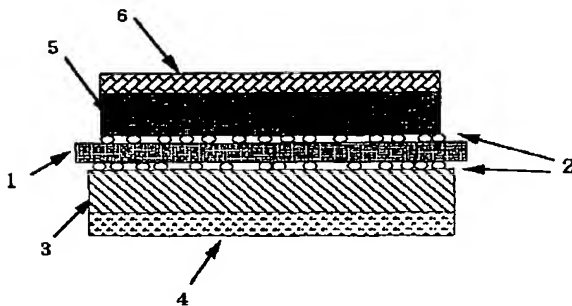
10 【図1】本発明の典型的な実施態様を示す説明図

【図2】本発明の実施例で作成した試験サンプルの構成を示す説明図

【符号の説明】

1 電池隔膜、2 粒子接着層、3 炭素負極、4 負極集電体（銅箔）、5 LiCoO_2 正極、6 正極集電体（アルミ箔）、7 LiCoO_2 正極活物質層、8 炭素負極活物質層、9 多孔質隔膜、10 アルミラミネートフィルム製外装材、11 正極タブ、12 負極タブ、13 熱融着封口部

【図1】



【図2】

